Röntgenweitwinkeluntersuchungen an aus verdünnter Lösung kristallisiertem nitriertem linearem Polyäthylen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Axel Schönfeld

aus Krefeld

1970

Röntgenweitwinkeluntersuchungen an aus verdünnter Lösung kristallisiertem nitriertem linearem Polyäthylen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Axel Schönfeld

aus Krefeld

1. Gutachter: Prof.Dr.H.Bradaczek
2. Gutachter: Prof.Dr.R.Hosemann

Tag der mündlichen Prüfung: 2.11.1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	3
B. Bisher vorliegende Ergebnisse von Untersuchungen an selektiv abgebauem Polyäthylen	4
C. Experimentelle Methoden	9
I. Präparatherstellung	9
1. lineares lösungskristallisiertes Polyäthylen(LPE)	9
2. lineares "self-seeding" kristallisiertes Polyäthylen(SSPE)	10
II. Oxydativer Abbau der Präparate	13
III. Röntgenographische Aufnahmemethode und Ermittlung der integralen Breite der Bragg-Reflexe	15
D. Bestimmung des Gestaltellipsoids der Kristallite und ihrer parakristallinen Gitterstörungen durch Analyse der integralen Breiten	23
E. Deutung der experimentellen Ergebnisse	30
F. Zusammenfassung	34
Literaturverzeichnis	35
Anhang	41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546516_0077

A. Einleitung

Hosemann, Wilke und Mitarbeiter haben in einer Reihe von Arbeiten [1-8] die Vorstellung der Mosaikstruktur von teilkristallinem Polyäthylen entwickelt. Nach dieser Vorstellung besteht Polyäthylen aus einzelnen Mosaikblöckchen, die gegeneinander um einen geringen Winkelbetrag verschwenkt sind, wodurch die röntgenographische Kohärenz zerstört wird. Diese Mosaikblöckchen enthalten im Falle von lösungskristallisiertem Polyäthylen parakristalline Gitterstörungen [1,3 - 8]. Nachdem Palmer und Cobbold [9] den selektiven Abbau von Polyäthylen mit rauchender,heißer Salpetersäure entdeckt hatten, wurden verschieden hergestellte und verschieden vorbehandelte Polyäthylenproben von einer Reihe von Autoren mit dieser Methode selektiv abgebaut und mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden untersucht. Es lag daher nahe, nitriertes Polyäthylen mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist es,mit der soeben skizzierten Methode einen weiteren Beweis für die Mosaikstruktur von teilkristallinem Polyäthylen zu erbringen und zur Erklärung der Ursachen der in Polyäthylen gefundenen parakristallinen Gitterstörungen beizutragen,sowie weitere Einblicke in den Ordnungszustand von teilkristallinem Polyäthylen zu ermöglichen.

B. Bisher vorliegende Ergebnisse von Untersuchungen an selektiv abgebautem Polyäthylen

Palmer und Cobbold [9] fanden 1964, daß rauchende heiße HNO_3 aus der Schmelze kristallisiertes lineares Polyäthylen selektiv angreift, und zwar werden bevorzugt amorphe Bereiche durch die Säure zerstört. Im IR-Spektrogramm erscheinen Absorptionsbanden bei 1553 $[cm^{-1}]$ und bei 1706 $[cm^{-1}]$, wobei erstere durch NO_2-Gruppen, letztere durch COOH-Gruppen hervorgerufen wird. Die beiden für kristallines Polyäthylen charakteristischen Banden bei 720 $[cm^{-1}]$ und 730 $[cm^{-1}]$ ändern sich praktisch nicht. Die Konzentration von NO_2-und COOH-Gruppen ist zusammen kleiner als 10^{-2}. Eine im IR-Spektrogramm des kristallinen Polyäthylen vorhandene Bande bei [910] cm^{-1} , die von endständigen Vinylgruppen herrührt, ist nach der Behandlung mit HNO_3 fast vollständig verschwunden. Das mittlere Molekulargewicht nimmt stark ab, während die Kristallinität steigt. Beim selektiven Abbau von verzweigtem Polyäthylen nimmt die von der Methylgruppe herrührende IR-Bande bei 1378 $[cm^{-1}]$ ab, ebenso der Schmelzpunkt. [10].

Die selektive Oxydation von schmelzkristallisiertem Polyäthylen eröffnete die Möglichkeit, dieses zu dispergieren und damit morphologischen Studien mit Hilfe von Elektronen- und optischem Mikroskop zugänglich zu machen [11] .

Mißt man das Gewicht der Polyäthylenprobe als Funktion der Abbauzeit, so erhält man zu Beginn des Abbaues einen starken Gewichtsverlust pro Zeit, der nach einiger Zeit geringer wird, um dann konstant zu werden [12] . Für kurze Nitrierzeiten (ca. 1 Stunde) erhält man eine Gewichtszunahme. Die Gewichtsänderung mit der Zeit des oxydativen Abbaues wird wie folgt erklärt: Im ersten Augenblick werden Kettenenden, die aus dem kristallinen Bereich herausragen und Ketten, die sich in amorphen Bereichen befinden, von der Säure angegriffen. Dabei werden NO_2-Gruppen

angebaut und Kettenenden in COOH-Gruppen umgewandelt. Diese schweren Gruppen verursachen die beobachtete Gewichtszunahme. Die amorphen Bereiche zwischen den Kristall-Lamellen werden nun rasch zerstört, während gleichzeitig der kristalline Bereich angegriffen wird. Nach der Zerstörung der amorphen Bereiche nimmt das Gewicht der Probe nur noch langsam ab [12]. Eine Stütze für die Annahme, daß zuerst die amorphen Bereiche zerstört werden, ist die Tatsache, daß die Dichte des Polyäthylens während des oxydativen Abbaus zunimmt [13,17,18]. Verfolgt man die Langperiode der Röntgenkleinwinkelstreuung mit der Abbauzeit [12,13,23],so fällt zunächst auf,daß der kontinuierliche Untergrund mit der Ätzzeit steigt und u.U. das diskrete Maximum der Langperiode verschwindet. Dies rührt daher,daß einmal durch das Ätzen die Probe mechanisch immer instabiler wird und damit die Gefahr der Zerstörung der Orientierung der Probe steigt;zum anderen werden in den interlamellaren Bereichen Hohlräume erzeugt. Dazu kommt,daß durch den Einbau der schweren Endgruppen der Elektronendichteunterschied zwischen den kristallen Lamellen und den interlamellaren Bereichen abnimmt. Die Langperiode nimmt in den ersten 30 h um ca. 15 % ab,um dann nur noch sehr langsam mit der Abbauzeit geringer zu werden.

Die Abbaugeschwindigkeit des Polyäthylens durch rauchende, heiße HNO_3 hängt stark von der Temperatur der Säure [12] und sehr stark von ihrer Konzentration ab [13]. Die Säure zerstört neben den amorphen Bereichen auch die Kettenfaltungen [14,15],wie viskosimetrische Messungen des mittleren Molekulargewichts vor und nach der Ätzung beweisen. Die Kettenfaltungen werden hier nicht generell als zu den amorphen Bereichen gehörend betrachtet,da bei sorgfältig aus sehr verdünnter Xylol-Lösung (0,02 %ig) gezüchteten Polyäthylenkristallen,deren Kettenfaltungen in (312)-Ebenen liegen,falls sie dichtest gepackt sind [16]. Die Dichte der Deckflächen der Kristall-Lamellen ist dann zwar ungefähr gleich der Dichte der amorphen Zwischenschicht [9],doch gehören für kalorische Messungen die

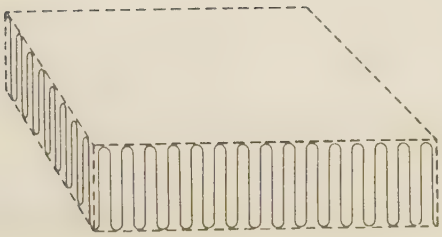
Deckflächen zum kristallinen Bereich. Dieser Schluß läßt sich aus Schmelzwärmemessungen von Illers [13], sowie von Schmelzwärme- und Dichtemessungen von Peterlin, Meinel und Olf [18] an lösungskristallisiertem Polyäthylen ziehen, die feststellten, daß bis 16 h Ätzzeit bei 80° C die Schmelzwärme größer wurde, dann aber konstant blieb, während die Dichte bis zu 16 h Ätzzeit steil anstieg, um dann langsam weiter zu wachsen. Das gleiche Verhalten von Schmelzwärme und Dichte wurde von Winslow und Mitarbeitern [20] festgestellt.
Der Schmelzpunkt des Polyäthylens nimmt während des oxydativen Abbaues ab, und zwar fällt er von 130-140° C (je nach Kristallisationstemperatur und mittlerem Molekulargewicht) mit der Ätzzeit zunächst schnell ab, um nach ca. 100 h Ätzzeit nur noch langsam bis 123° C zu fallen [21, 22]. 123° C ist der Schmelzpunkt kristallisierter hochmolekularer Dicarbonsäuren mit mehr als 100 C-Atomen [21]. Insofern ist der Zusammenhang zwischen abnehmendem Molekulargewicht und abnehmendem Schmelzpunkt, wie er von Holdsworth und Mitarbeitern [22] gefolgert wurde, etwas problematisch, da sich die polaren COOH-Kettenenden stark auf das Schmelzverhalten auswirken.

Die Klärung der Frage, ob die Ketten in lösungskristallisiertem Polyäthylen scharf zurückfalten [Abb. 1 a] oder größere Schlaufen bilden, wie es von Flory [24] vorgeschlagen wurde [Abb. 1 b], konnte mit der Methode der selektiven Oxydation in Angriff genommen werden, nachdem es Keller und Mitarbeitern [23, 25, 26] gelungen war, die Gel-Permeationschromatographie (GPC) auf lösungskristallisiertes Polyäthylen anzuwenden, und damit die Molekulargewichtsverteilung zu messen. Sie ätzten Kristalle, die auf eine besondere Art, der sogenannten "Self-seeding"-Methode (Siehe CI, 2) aus der Lösung gezüchtet waren, und maßen die Molekulargewichtsverteilungen sowie die Langperiode als Funktion der Abbauzeit. Sie fanden mehrere Maxima in der Molekulargewichtsverteilung, wobei die Maxima Kettenlängen entsprachen, die gerade n-mal (n ganze Zahl) der gemessenen Langperiode waren. In [25] konnten sie n zu 1,2 und 3 identifizieren, d.h. es gibt neben Ketten, deren Länge gerade

der Dicke der Lamellenkristalle entspricht, solche, die einmal bzw. zweimal zurückgefaltet sind, nachdem das Material einige Stunden abgebaut worden ist. Nach 5o h ist das Maximum, das der dreifachen Langperiode entspricht, verschwunden, nach 12o h ist das Maximum, das der zweifachen Langperiode entspricht, schon sehr klein gegenüber dem der einfachen Langperiode entsprechenden. Das Maximum des niedrigsten Molekulargewichts fällt von 131o ± 9o mit einer Halbwertsbreite von 17o nach 5 Tagen Abbauzeit auf 112o ± 9o mit einer Halbwertsbreite von 115 nach 3 Wochen Abbauzeit. Daraus ist zu schließen, daß in lösungskristallisiertem Polyäthylen die Ketten scharf zurückgefaltet sind, bis auf einen geringen Bruchteil von losen Kettenenden und Schlaufen. Würde die Oberfläche senkrecht zu den Ketten hauptsächlich von Schlaufen gebildet, würden sich nicht so scharfe Maxima in der Molekulargewichtsverteilung ausbilden; außerdem wäre die Proportionalität der Lage der Maxima nicht zu erklären. Aus der stetigen Abnahme des Molekulargewichts mit der Abbauzeit ist zu schließen, daß die Kristall-Lamellen von den Deckflächen her angegriffen werden. Der naheliegende Schluß, daß die Kristall-Lamellen nur von den Deckflächen her angegriffen werden, ist nicht zwingend [25].

Schematische Darstellung scharfer Kettenrückfaltung nach Keller [33]

Abb. 1 a:



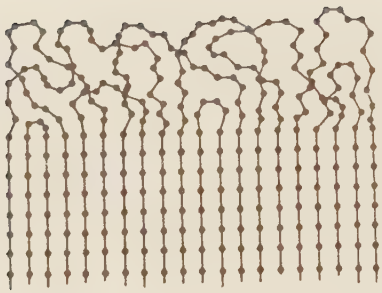


Abb. 1 b: Ungeordnete Faltungsoberfläche nach Fischer [27]

Bei einem Vergleich der Zunahme des Gewichtsverlustes als Funktion der Abbauzeit mit der Molekulargewichtsabnahme bleibt ein Teil der Gewichtsabnahme übrig, der nicht durch Abbau von Deckflächen her erklärt werden kann [12, 13]. Dies führt zu der Vermutung, daß die Kristall-Lamellen des Polyäthylen auch von den seitlichen Begrenzungsflächen parallel zur Kettenrichtung her von dem Oxydationsmittel angegriffen werden. Dies war der Ansatz zu der vorliegenden Arbeit.

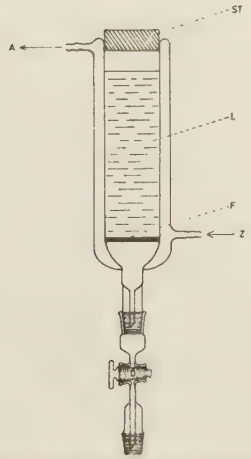
C. Experimentelle Methoden

I. Präparatherstellung

1. Lineares lösungskristallisiertes Polyäthylen (LPE)

Es wurde aus schmelzkristallisiertem linearem Polyäthylen (Lupolen 6011 H der Firma BASF) mit einem mittleren Molekulargewicht von $14 \cdot 10^4$ eine 0,05 %ige Lösung in heißem Xylol ($\sim 130^\circ$ C) hergestellt und durch stetiges Rühren über 1 h homogenisiert. Dann wurde die Lösung L in eine doppelwandige Glasapparatur geschüttet,die mittels eines glyzeringefüllten Thermostaten auf 85° C gehalten wurde (Abb. 2). Die Menge der Lösung war so berechnet,daß als Ausbeute ein Filterkuchen oberhalb der Fritte F von ca. 200 µ Dicke zu erwarten war,um diese Präparate direkt in einen Präparathalter einer Guinier-Kammer einspannen zu können.

Nach 24 h hatten sich kleine Kriställchen in der Lösung gebildet,deren morphologische Gestalt im Phasenkontrastmikroskop als Dendriten zu identifizieren war. Die 85° C heiße Xylollösung wurde nun abfiltriert,und auf dem Filtrierpapier oberhalb F blieb noch gequollenes kristallines Polyäthylen zurück,das zwischen Filtrierpapier getrocknet und anschließend gründlich in Aceton gewaschen wurde. Darauf wurde das so erhaltene Präparat 2 Tage im Vakuum getrocknet.



F Fritte
L Polyäthylenlösung
ST Korkstopfen
Z,A Zulauf & Ablauf der Temperierflüssigkeit

Abb. 2 : Prinzip der Kristallisationsapparatur

Nun wurde das Präparat in einer Trockenpistole unter Vakuum bei 124° C 1 h getempert, um eine möglichst große Kristallitgröße in Kettenrichtung [28, 29] vor dem oxydativen Abbau zu erreichen.

2. Lineares "self-seeding" kristallisiertes Polyäthylen (SSPE)

Blundell und Mitarbeitern gelang es 1966 [3o] , Einkristalle von linearem Polyäthylen herzustellen, die nicht miteinander verwachsen sind wie in den nach 1. hergestellten Kristall-Lamellen, sondern alle unabhängig von einander wachsen und ungefähr alle gleich groß sind. Zunächst kristallisiert man lineares Polyäthylen nach der unter 1. beschriebenen Weise, wodurch man erreicht, daß fast alles niedrigmolekulare Polyäthylen beim Abfiltrieren des Xylols in Lösung bleibt, da die Kristallisationsgeschwindigkeit jeder Kettenlänge eine Funktion der Unterkühlungstemperatur ist, d.h. der Differenz zwischen dem Schmelzpunkt T_M der Kette und der Lösungsmitteltemperatur T_L [31] . Da auch nach 24 h der Kristallisationsprozeß, wie er in 1. beschrieben wurde noch nicht zu Ende ist (es sind erst ca. 8o · $1o^{-2}$ der gelösten Polyäthylens wieder auskristallisiert), bleibt ein Teil der kurzen Ketten in Lösung und natürlich alle Ketten, deren T_M unterhalb der Kristallisationstemperatur T_L liegt. Bei der breiten Molekulargewichtsverteilung im linearem Polyäthylen [26] gehört zahlenmäßig ein nicht unerheblicher Teil des Polyäthylens zu den kurzen paraffinartigen Kettenmolekülen. Löst man das so von kurzen Kettenmolekülen gereinigte Material nun in heißem p-Xylol, kristallisiert das Polyäthylen wie unter 1. und erwärmt man die Suspension von kristallisiertem Polyäthylen in p-Xylol ganz langsam (Erwärmung 1o° C pro h [32]), so wird bei einer Temperatur T_H (98° C < T_H < 1o5° C) die Suspension wieder klar, d.h. die Polyäthylen-Kristalle haben sich wieder aufgelöst, wie u.a. Volumenmessungen erhärten [3o] . Kühlt man nun auf eine Temperatur T_C < 98° C ab, so kristallisiert das Polyäthylen wieder aus, jedoch mit einer bis zu einem Faktor 1o größeren Kristallisationsgeschwindigkeit. Die so kristallisierten Einkristalle haben alle die gleiche Größe von wenigen μ, wie elektronenmikroskopische Untersuchungen [3o, 32] beweisen. Ihre Größe hängt stark von T_H ab,

jedoch nur sehr wenig von der Konzentration der Polyäthylen-p-Xylol-Lösung. Sofern man unter einer Konzentration von 10^{-3} bleibt, sind die Kriställchen schön ausgebildet; sie stören sich gegenseitig beim Wachstum nicht [34]. Der oben beschriebene Effekt ist so zu erklären, daß bei 98° C die Polyäthylen-Kristalle zwar in Lösung gehen, jedoch die nun getrennten einzelnen gefalteten Ketten noch in dem gefalteten Zustand bleiben, die dann bei rascher Abkühlung als Kristallisationskeime wirken. Erhöht man die Temperatur über 98° C hinaus, so gehen die Kettenmoleküle mit kleiner Faltungslänge in Lösung und nur die größeren bleiben als latente Keime übrig, deren Faltungslänge noch durch den Tempereffekt steigt [35]. Diese Interpretation steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Zahl der Keime pro Volumeneinheit nach erfolgter Abkühlung umso geringer ist, je höher T_H war [32].

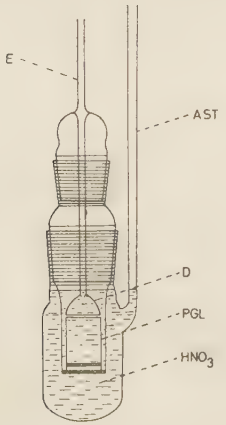
Da die Kristalldicke neben der Kristallisationstemperatur auch vom Lösungsmittel abhängt [36], empfiehlt es sich, statt Xylol p-Xylol zu verwenden, da man das Lösungsmittel nach der Kristallisation durch Destillation stets wieder verwendbar macht und sich die Zusammensetzung des Xylols beim Destillieren ändert. Von den 3 Isomeren des Xylols - Ortho-, Meta- und Para-Xylol - ist nur letzteres als niedrigst siedendes und höchst schmelzendes durch fraktioniertes Ausfrieren rein zu erhalten. Außerdem kommt es mit seiner Kohäsionsenergiedichte [37] von $(8{,}8)^2[\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3}]$ am nächsten an die des Polyäthylens von $(7{,}9)^2[\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3}]$ heran und ist damit von den 3 Isomeren des Xylols das beste Lösungsmittel für Polyäthylen.

Diese Kristallisationstechnik empfahl sich zur Herstellung von Präparaten für die Untersuchung auf Gitterstörungen und Kristallitgrößen nach dem oxydativen Abbau, da zu erwarten war, daß auf diese Weise hergestellte Polyäthylen-Präparate keine große Kristallitgrößenverteilung mehr besitzen, die sich beim selektiven Abbau höchstwahrscheinlich stark verändert und damit die Interpretation der Messungen erschwert.

Es wurde aus dem gleichen linearen Polyäthylen wie bei der Kristallisation nach 1. eine o,o5-prozentige Lösung in p-Xylol hergestellt und 24 h nach Methode 1. bei 85° C kristallisiert, danach filtriert und getrocknet. Aus dem so erhaltenen Material wurde wieder eine o,o5-prozentige Lösung in siedendem p-Xylol (Siedepunkt: 138,3° C) hergestellt. Die Lösung wurde 3 h bei dieser Temperatur durch Rühren homogenisiert und dann eine Lösungsmenge, die wieder ca. 2oo µ dicke Filterkuchen erwarten ließ, 24 h in der Kristallisationsapparatur (Abb. 2) bei 87,5° C kristallisiert. Darauf wurde die Suspension ganz langsam mittels Regulierung d(r) Thermostaten innerhalb von 5 h auf 1o1,2° C erwärmt. Bei ca. 99° C verschwand die Trübung der Lösung völlig, nachdem schon bei 97° C die Trübung geringer zu werden begann. Die Lösung wurde 15 Minuten bei 1o1,2° C belassen und dann durch Verbinden des Zulaufes Z und des Ablaufes A der Kristallisationsapparatur mit einem anderen Thermostaten, der auf 89° C einreguliert war, möglichst schnell auf 89° C abgekühlt. Bereits nach 2 h war eine erneute Trübung zu erkennen; nach 1o h war alles Polyäthylen wieder auskristallisiert. Von der nun erhaltenen Suspension wurden einige Tropfen unter dem Phasenkontrastmikroskop beobachtet; es ergab sich ein ähnliches Bild wie es Blundell und Mitarbeiter [34] erhielten. Das Präparat wurde wie unter 1. beschrieben filtriert, gewaschen und getrocknet. Um zu kontrollieren, ob sich dieses Präparat auch im Hinblick auf die mittels Röntgenbeugung zu untersuchende Mosaikstruktur reproduzierbar herstellen läßt, wurde die Präparatherstellung noch einmal wiederholt. Das zuerst hergestellte Präparat wird im folgenden mit SSPE 1, das zweite mit SSPE 2 bezeichnet.

II. Oxydativer Abbau der Präparate

Teilstücke der nach C I, 1. und 2. hergestellten Präparate wurden in die eigens für den oxydativen Abbau gebaute Glasapparatur (Abb. 3) gelegt, die Apparatur mit 96-prozentiger HNO_3 gefüllt und in einem mit Wasser gefüllten Thermostaten auf die gewünschte Abbautemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur verschieden lange gehalten. Anschließend wurde der Absaugstutzen AST der Apparatur mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, die Säure bis zur unteren Glasfritte abgesaugt, der Deckel D entfernt und das Präparatgläschen PGL aus der Apparatur herausgenommen. Die Probe wurde nur mit destilliertem H_2O solange gewaschen, bis unter der Fritte von PGL keine saure Reaktion mehr festzustellen war. Das Präparat wurde nun in PGL in einem Soxhlet mit Aceton extrahiert, so daß alle Kettenbruchstücke aus dem Präparat entfernt wurden, und anschließend 24 h unter Vakuum getrocknet. Die so behandelten Präparate standen nun zur röntgenographischen Untersuchung zur Verfügung. Das Präparat LPE wurde 1 h, 4 h, 17 h und 25 h bei 70° C abgebaut. Das 25 h abgebaute Präparat bestand nur noch aus wenigen ganz kleinen Stückchen (1 mm^2 und kleiner), die gerade noch zwischen 2 Hostafan-Folien in einen Präparathalter für eine Guinier-Kammer eingespannt werden konnten.



PGL Präparatgläschen
D Deckel zum Verschluß von PGL
AST Absaugstützen
E Entlüftung

Abb. 3: Glasapparatur zum oxydativen Abbau von Polyäthylen

Auch Sadler und Mitarbeiter [38] haben festgestellt, daß getempertes lösungskristallisiertes lineares Polyäthylen wesentlich schneller von rauchender HNO_3 abgebaut wird als ungetempertes.

SSPE 1 wurde 1 h und 2 h bei 60° C mit 96-proz. HNO_3 abgebaut. Um zu prüfen, ob bei der self-seeding-Kristallisation von Polyäthylen nicht nur die mit dem Elektronenmikroskop festzustellende Morphologie der Präparate reproduzierbar ist, sondern auch der röntgenographisch feststellbare Ordnungszustand, wurde SSPE 2 auch 1 h abgebaut. Außerdem wurde es 6 h und 17 h abgebaut. Bei dem Abbau über 17 h blieb als Rückstand nur ganz wenig Schleim, der bei der Waschung mit destilliertem H_2O sich völlig auflöste bzw. durch die feinen Poren der Fritte von PGL hindurchtrat und verlorenging. Dadurch waren natürlich keine Röntgenuntersuchungen an dem Präparat SSPE 2 17 h abgebaut möglich.

III. Röntgenographische Aufnahmemethode und Ermittlung der integralen Breiten der Bragg-Reflexe

Von den nach den in II dargelegten Methoden hergestellten Präparaten wurden in einer Doppelzylinder-Guinier-Kammer nach Hofmann und Jagodzinski [39] (Hersteller: AEG-Telefunken) Filmaufnahmen hergestellt. Das Prinzip der Guinier-Kammer sei kurz erläutert [40]: Vom Fokus B einer Strichfeinfokusröntgenröhre (benutzte Anode: Cu) trifft ein divergentes Röntgenstrahlbündel auf einen fokussierenden Quarzmonochromator M (Abb. 4), dessen Oberfläche parallel zur $(1o\bar{1}1)$-Ebene auf einen Radius 2 R geschliffen und anschließend auf den Radius R zylindrisch gebogen ist.

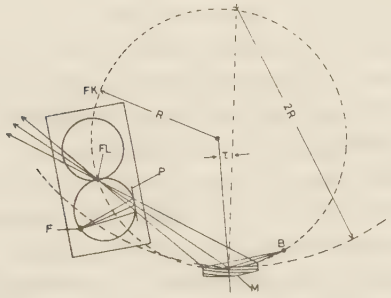


Abb. 4: Prinzip der Guinier-Kammer mit doppeltfokussierendem Kristallmonochromator.

Das reflektierte monochromatische konvergente Bündel wird wieder in einer Fokallinie FL auf dem Fokussierungskreis FK fokussiert, in der die beiden Komponenten der Cu-K_α-Linie, α_1 und α_2, getrennt fokussiert werden. Durch leichte Drehung des Monochromatorkristalles kann die K_{α_2}-Linie quantitativ unterdrückt werden, so daß mit Cu-K_{α_1}-Strahlung allein gearbeitet werden kann.

Um den Monochromator möglichst nahe an die Röntgenröhre heranzubringen und den Abstand $\overline{M\ FL}$ größer als $\overline{M\ B}$ zu erhalten, ist die Tangentialebene der auf den Radius 2 R geschliffenen Oberfläche des Monochromatorkristalles in dessen Mittelpunkt um den Winkel τ gegen die reflektierende Netzebenenschar $(1o\bar{1}1)$ verdreht. Die Streukammer besteht aus 2 sich berührenden Zylindern, deren Berührungsgerade mit der Fokallinie FL zusammenfällt. Bringt man ein Präparat P in eine Tangentialebene eines der Zylinder in den monochromatischen Röntgenstrahl, so erhält man auf einem zylindrisch gebogenen Film, der an der Zylinderinnenwand anliegt, fokussierte Bündel von Bragg-Reflexen. Ein solches in F fokussiertes Bündel eines Bragg-Reflexes ist in Abb. 4 eingezeichnet. Von den 3 möglichen Stellungen der Kammer (symmetrisch zum einfallenden Röntgenstrahl, 45° asymmetrisch gegen den durch FL laufenden Kammerdurchmesser mit additivem oder subtraktivem Dispersionseffekt) wurde die -45°-Stellung (Abb. 4) gewählt, da diese Stellung das optimale Auflösungsvermögen ermöglichte [38]. Von den beiden Möglichkeiten, in Durchstrahlung oder Rückstrahlung zu arbeiten, wurde nur von ersterer Gebrauch gemacht, da beim Durchstrahlverfahren ein Winkelbereich $o,5^{\circ} < \vartheta < 52,5^{\circ}$ erfaßt werden kann und die Bragg-Reflexe des Polyäthylens bei größeren Winkeln so diffus sind, daß die Reflexe nicht mehr voneinander zu trennen und vom Untergrund zu separieren sind. Die gewählte Aufnahmestellung der Kammer zeigt Abb. 4.

Mit dieser Kammer erreicht man ein maximales Auflösungsvermögen von 2ooo Å, wobei das maximale Auflösungsvermögen hier als die Kristallitgröße definiert wird, die sich errechnen würde, wenn man die integrale Breite eines Bragg-Reflexes eines sehr dünnen Präparates ($\leq 1oo\,\mu$) mit extrem großer Kristallitgröße ($> 1o^{4}$ Å), die durch geometrische Einflüsse wie Justierungsgüte, Röntgenfokusbreite, sowie natürliche Breite der Cu-K_{α_1}-Linie und der Mosaikverschwenkung der Kristallite in Quarzmonochromator hervorgerufen wird, als Kristallitgröße interpretiert. Das maximale Auflösungsvermögen nimmt mit zunehmendem Streuwinkel ab, da die Größe der oben angeführten Einflüsse zum Teil vom Streuwinkel abhängen.

Das maximale Auflösungsvermögen der Streukammer wurde aus den Linienbreiten eines 7o μ dicken Präparates aus $CaWO_4$ auf einer 3,5 μ dicken Folie Hostaphan (Polyäthylenterephtalat; Hersteller: Fa. Kalle AG Wiesbaden) ermittelt, ebenso das Linienprofil der apparativen Verbreitung. Dieses konnte stets, auch nach neu erforderlichen Justierungen des Monochromators oder der Streukammer, als vom Gaußtyp ($\sim \exp(-k^2 \cdot b^2)$) charakterisiert werden. Das bei den Röntgenaufnahmen von aus der Lösung kristallisiertem Polyäthylen erzielte Auflösungsvermögen war wesentlich geringer, da aus präparativen Gründen die untersuchten Präparate eine Dicke D von 18o-21o μ hatten und D einen großen Einfluß auf die Linienbreite hat. Für Präparate mit einer Dicke $D \gg 18o\,\mu$ ist die theoretische Linienverbreiterungsformel

$$L_D(\mu) = \frac{2D\ (\mu)}{1 + \cot 2\vartheta} \qquad (1)$$

hinreichend genau [41]. Bei Präparaten von 2oo μ Dicke ist das Auflösungsvermögen der Kammer bei einem Streuwinkel $\vartheta = 1o^o$ (ungefähre Lage des ersten Bragg-Reflexes (11o) von PA) 15oo Å, bei $\vartheta = 38^o$ (ungefähre Lage von (oo2) von Polyäthylen) nur noch 56o Å.

Die zu untersuchenden Präparate wurden zwischen 2 je 3,5 μ dicke Folien aus Hostaphan in die Präparathalter der Guinier-Kammer eingespannt und so viele Filme mit verschiedenen Belichtungszeiten hergestellt, daß für jeden interessierenden Bragg-Reflex eines jeden Präparates 5 bis 6 Aufnahmen zur Verfügung standen,deren Photometerkurven dann gemittelt wurden. Es wurde doppelseitig beschichteter Doneo-Röntgenfilm verwandt (Hersteller: Du Pont). Wegen der relativen Schärfe der Bragg-Reflexe (Breite: 3oo - 15oo μ) und des schrägen Intensitätseinfalles wurde die hintere Schicht der Filme nach dem Entwickeln abgelöst. Die Schwärzung S des einseitig beschichteten Films war der auffallenden Intensität in einem Bereich $0 < S < 0,8$ proportional, was durch Stufenkeilbelichtungen in regelmäßigen Abständen kontrolliert wurde. Die Filme wurden mit einem Mikrophotometer nach Renninger photometriert.

Zur sofortigen Bestimmung ihrer experimentellen integralen Breite B mittels Planimetrieren der gemittelten Photometerkurven eigneten sich die Reflexe (11o), (2oo), (21o), (o2o), (211), (4oo) und (311). Nur sie liegen hinreichend weit auseinander, daß sich ihre Flanken und Füße nicht mit denen ihrer Nachbarn überlappen. Alle diese Reflexe zeigten ein Profil vom Typ($1 + k^2b^2)^{-2}$ (sog. Lorentz^2-Profil). Die Reflexe (12o), (o11), (31o), (111), (2o1) und (22o). sind zwar soweit auseinander, daß sie bei Beobachtung des Films mit unbewaffnetem Auge getrennt erscheinen, doch sieht man auf den Photometerkurven, daß sich ihre Füße und teilweise ihre Flanken überlagern (Abb. 5 und 6). Da kein Kurvenanalysator zur Verfügung stand, wurde der Versuch gemacht, mittels eines Tischrechners (Olivetti Programma 1o1) die sich über dem als gerade angenommenen diffusen Untergrund (als hinreichende Näherung)erhebende Gesamtheit der 6 Reflexe als Summe von 6 einzelnen Reflexen darzustellen, wobei die Höhe des Maximums I (b_n), die Breite des Reflexes und in sehr engen Grenzen die Lage des Maximums, sowie der Profiltyp ($\exp(-k^2b^2)$, $(1 + k^2b^2)^{-2}$, $(1 + k^2b^2)^{-1}$) jedes einzelnen Profils variiert wurden. Es zeigte sich, daß sowohl für LPE (Abb. 5) als auch für SSPE (Abb. 6) die experimentelle Streukurve sich am besten durch die Summe von 6 Profilen des Typs $I(b_n) \times (1 + k_n^2 (b_n - b)^2)^{-2}$ darstellen ließ. Aus den k_n ließen sich die integralen Breiten B mittels der Beziehung $B = \pi/2k_n$ sofort berechnen. Diese experimentellen integralen Breiten B mußten nun noch durch eine Korrektur vom Einfluß der apparativen Verbreiterung ß , die mittels Gleichung (1) berechnet wurde, befreit werden, um die physikalische Linienbreite βb, die allein von der zu untersuchenden Substanz herrührt, zu erhalten. Mathematisch gesprochen, bedeutet dies die Entfaltung der die experimentell erhaltenen Reflexe beschreibenden Funktion in die bekannte Korrekturfunktion und die unbekannte Funktion, die die nur durch die zu untersuchende Substanz hervorgerufene Linienverbreiterung beschreibt. (Zur Definition der Faltung und den Faltungstheoremen siehe [42]).

Das Problem der Entfaltung einer Funktion des Typs $\sim (1 + k^2b^2)^{-2}$ und einer Gauss-Funktion ist nicht in geschlossener Form lösbar, auch bereitet die Entfaltung mit einer elektronischen Datenverarbeitungsanlage (EDV) erhebliche Schwierigkeiten. Da nur die integralen Breiten

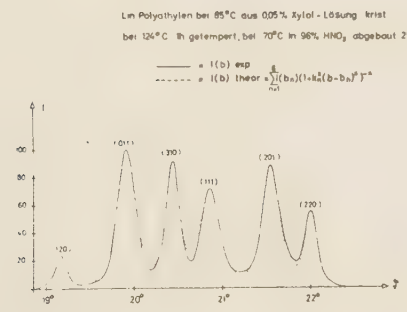


Abb. 5

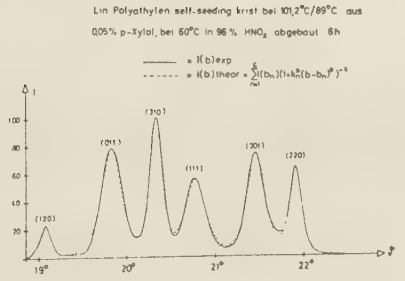


Abb. 6

interessieren, ist ein einfacherer Weg gangbar. Die integrale Breite ß der Korrektur betrug bei unseren Untersuchungen nie mehr als 2o % der gemessenen integralen Breite B. Für die unbekannte Funktion der physikalischen

Verbreiterung konnte daher ebenfalls ein Lorentz^2-Profil angenommen werden. Die Faltung eines Lorentz^2-Profils mit einem Gauß-Profil läßt sich zwar auch nicht in geschlossener Form darstellen, jedoch einfach mit einer EDV-Anlage bewerkstelligen. Aus dieser Faltung ließ sich eine Korrekturkurve berechnen, in der man aus dem bekannten Verhältnis ß/B (Korrekturbreite/exp. Breite) das Verhältnis $\int b/B$ (phys. Breite/ exp. Breite) und damit das gesuchte $\int b$ ablesen konnte (Abb. 7).+)

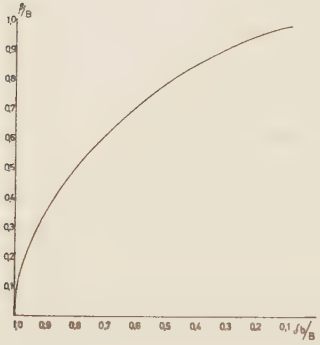


Abb. 7: Superposition der integralen Breiten ß und $\int b$ bei der Faltung einer Gauß-Funktion mit einer Lorentz^2-Funktion.

+) Für die Berechnung der Korrekturkurve auf einer ICL 1o19 Rechenmaschine danke ich meinem Kollegen W. Vogel.

Die erhaltenen integralen Breiten $\int b$ aller auswertbaren Reflexe des bei 85° C aus der Lösung kristallisierten, anschließend getemperten und verschieden lange nitrierten Polyäthylens enthält Tab.1, während die $\int b$-Werte des nach der Self-seeding-Methode kristallisierten und anschließend nitrierten Polyäthylens in Tab.2 aufgeführt sind.

Tab.1

$\int b \times 10^3 [Å^{-1}]$ von LPE in 96%iger HNO_3 bei 70° C nitriert

Reflex	Nitrierzeit o h	1 h	4 h	17 h	25 h
110	2,13	2,56	3,09	3,21	2,52
200	3,72	3,97	3,82	4,21	3,72
210	3,63	3,77	3,57	4,32	4,18
020	3,68	3,58	3,64	4,04	3,50
120	3,82	3,91	3,85	3,95	3,63
011	5,51	6,71	6,78	6,01	6,29
310	5,19	5,18	4,36	4,99	4,37
111	6,16	6,23	6,42	6,81	6,70
201	6,85	6,33	5,63	8,24	5,94
220	4,52	4,64	4,22	5,30	3,96
211	6,70	6,49	7,11	8,51	6,15
400	3,59	4,15	4,40	5,25	4,36
311	6,03	6,48	6,17	7,04	7,25

Tab. 2

$\int b \times 10^3 [\text{Å}^{-1}]$ von SSPE in 96%iger HNO_3 bei 60° C nitriert

	1.Kristallisation Nitrierzeit			2.Kristallisation Nitrierzeit	
Reflex	o h	1 h	2 h	1 h	6 h
110	4,02	2,76	2,61	2,90	2,46
200	3,81	3,96	3,29	3,58	3,77
210	3,52	4,13	2,95	3,08	3,11
020	4,34	4,38	3,55	2,87	2,77
120	4,10	4,47	3,72	3,46	3,20
011	7,80	7,41	7,42	7,07	6,68
310	4,63	4,84	4,62	3,71	3,64
111	7,20	7,37	7,18	6,87	6,62
201	8,12	7,16	6,97	6,69	5,86
220	5,12	4,96	4,23	4,32	3,67
211	7,01	6,86	5,72	6,13	5,61
311	6,18	6,60	5,68	5,34	5,71

D. Bestimmung des Gestaltellipsoids der Kristallite und ihrer parakristallinen Gitterstörungen durch Analyse der integralen Breiten $\int b$.

Bekanntlich [42,7] wird die Linienverbreiterung $\int b$ der Bragg-Reflexe durch eine endliche mittlere Kristallitgröße $\bar{L}$ und durch Störungen hervorgerufen. Die eine Linienverbreiterung verursachenden Störungen können elastische Verspannungen der Kristallite oder parakristalline Störungen sein. Die Verbreiterung durch $\bar{L}$ ist unabhängig von der Ordnung des Reflexes, d.h. (hkl) und (nh nk nl) haben die gleiche Kristallitgrößenverbreoterimg (h, k, l = Millersche Indices, n ganze Zahl). Spannungen verursachen eine Linienverbreiterung, die proportional der Ordnung n der Reflexe ansteigt, während parakristalline Störungen einen Linienbreitenanstieg proportional n^2 verursachen. Die Reflexe 1. Ordnung werden also durch die $\bar{L}_{hkl}$ geprägt sein, während die Breite der Reflexe höherer Ordnung mehr durch ev. vorhandene Störungen verursacht ist. Es wurde versucht, die $\int b$ der Reflexe der untersuchten Polyäthylenpräparate durch das mittlere Gestaltellipsoid der Kristallite und durch parakristalline Gitterstörungen zu erklären. Daß parakristalline Gitterstörungen in den untersuchten Polyäthylen-Präparaten vorhanden sind, ist zunächst noch eine Hypothese, da von keiner Netzebene (hkl) mehr als zwei Ordnungen im auswertbaren Streudiagramm auftreten. Man braucht aber zur Unterscheidung zwischen Spannungen und parakristallinen Gitterstörungen mindestens 3 Ordnungen. Die Hypothese wird erst nachträglich gerechtfertigt, wenn sich die $\int b$-Werte durch Kristallitgröße und parakristalline Störungen zwanglos erklären lassen. Die Superposition der Verbreiterung durch Kristallitgrößeneffekt und durch parakristalline Gitterstörungen hängt von der Profilform der beiden Komponenten ab. Das Profil eines nur durch parakristalline Störungen verbreiterten Bragg-Reflexes in Pulverdiagrammen erweist sich theoretisch als Lorentz-Profil $(1/(1 + k^2b^2))$ [7].

Da die Kristallitgrößen relativ klein sind und damit die Kristallitgrößenverbreiterung die Störungsverbreiterung stark überwiegt, kann man annehmen, daß das Lorentz^2-Profil der Reflexe bei kleinem Streuwinkel fast ausschließlich die Kristallitgrößenverteilung wiederspiegelt. Unter dieser Voraussetzung ist es gerechtfertigt, $\int b$ als lineare Summe der beiden Linienbreitenbeiträge zu schreiben [7] :

$$\int b_{h_1h_2h_3} = \frac{1}{\bar{L}_{h_1h_2h_3}} + \frac{(\pi g_s\, n)^2}{\bar{d}_{\hat{h}_1\hat{h}_2\hat{h}_3}} \qquad (2)$$

$\int b_{h_1h_2h_3}$ = integrale Breite des Reflexes $(h_1h_2h_3)$

$\bar{L}_{h_1h_2h_3}$ = mittlere Kristallitgröße $\bar{L}$ senkrecht zur reflektierenden Netzebenenschar

$\bar{d}_{\hat{h}_1\hat{h}_2\hat{h}_3}$ = mittlerer Netzebenenabstand der Netzebenenschar $(\hat{h}_1\hat{h}_2\hat{h}_3)$, wobei $\hat{h}_1\hat{h}_2\hat{h}_3$ teilerfremd sind

$h_1h_2h_3$ = Millersche-Indices

$$g_s^2 = g_s^2(h_1h_2h_3) = \frac{\sum_{i=1}^{3}\sum_{k=1}^{3} \hat{h}_i^2 \cdot \frac{\hat{h}_k}{\bar{a}_k^2} \cdot g_{ki}^2}{\sum_{i=1}^{3} \frac{\hat{h}_i^2}{\bar{a}_i^2}} \qquad (3)$$

$\underline{a}_k$ bzw. $\underline{a}_i$ die Gitterzellenkantenvektoren

g_{ki} die 9 Hauptwerte der 3 Schwankungstensoren

$$g_{ki}^2 = \frac{\Delta_k^2 x_i}{\underline{a}_i^2}$$

$\Delta_k^2 x_i$ mittlere quadratische Schwankung der Komponenten der $\underline{a}_k$ in Richtung i

Die lineare Addition von Kristallitgrößen- und Störungsanteil gilt nur exakt, wenn die Kristallitgrößenverbreiterung ebenfalls ein Lorentz-Profil zeigt. Doch die Abweichung ist in vorliegendem Fall bei einem Fehler der $\int b$-Werte von 5-10% zu vernachlässigen.
Aus den $\int b$-Werten der Reflexe (200) und (400) kann man die mittlere Kristallitgröße in [100]-Richtung $\bar{L}_{100}$ und g_{11} bestimmen, aus den $\int b_{110}$ und $\int b_{220}$ einen Mittelwert der Kristallitgrößen $\bar{L}_{110}$ und $\bar{L}_{\bar{1}10}$, und zwar den arithmetischen Mittelwert, wie folgende Überlegung zeigt:
$f_o(b)$ sei der beobachtete Kristallitgrößenanteil des Reflexes (110). Dieser setzt sich additiv aus den Kristallitgrößenanteilen der Reflexe (110) und $(\bar{1}10)$ sowie $(\bar{1}\bar{1}0)$ und $(1\bar{1}0)$ zusammen. Alle 4 Reflexe haben die gleiche Integralintensität, (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ sind gleich breit, ebenso $(\bar{1}10)$ und $(1\bar{1}0)$. $f_o(b)$ sei auf 1 normiert, d.h. $\int_{-\infty}^{+\infty} f_o(b)db=1$. $\bar{L}_1 f(\bar{L}_1 b)$ sei der Kristallitgrößenanteil des Reflexes (110), $\bar{L}_2 f(\bar{L}_2 b)$ sei der des Reflexes $(\bar{1}10)$. Dann gilt:

$$f_o(b)= \frac{1}{2}\left[\bar{L}_1 f(\bar{L}_1 b)+\bar{L}_2 f(\bar{L}_2 b)\right] \qquad (4)$$

Ist $f_o max=f_o(0)$, so ist die integrale Breite des beobachteten Reflexes (110) $f_o\frac{1}{max}$.
Das Maximum der rechten Seite von (4) ist
$\frac{1}{2}(\bar{L}_1 fmax+\bar{L}_2 fmax)=\frac{1}{2}fmax(\bar{L}_1+\bar{L}_2)$. fmax ist das Maximum von $f(\bar{L}_i b)$ $i=1,2$ an der Stelle 0. Die integrale Breite von $f_o(b)$ ist dann

$$f_o\frac{1}{max}= \frac{2}{fmax\left[\bar{L}_1+\bar{L}_2\right]} \qquad (5)$$

Der Reziprokwert der integralen Breite ist aber die mittlere Kristallitgröße $\bar{L}_{\bar{1}10}$, d.h.

$$\bar{L}_{\bar{1}10} = \frac{\bar{L}_{110}+\bar{L}_{\bar{1}10}}{2} \cdot \qquad (6)$$

Das gleiche Superpositionsgesetz gilt auch für sämtliche anderen (h_1h_20)-Reflexe. $\bar{L}_{h_1h_2h_3}$ kann für verschiedene Kristallitformen den gleichen Wert haben, sodaß die Kristallitform nicht eindeutig bestimmt werden kann. Hosemann [42] und Guinier [43] haben aber gezeigt, daß die $\bar{L}_{h_1h_2h_3}$ in guter Näherung Durchmesser eines die Gestalt der Kristallite charakterisierenden Ellipsoids sind. Die $\bar{L}_{h_1h_20}$ bestimmen dann eine Ellipse. Zur Bestimmung dieser Ellipse braucht man 3 Bestimmungsstücke; mit $\bar{L}_{100}$ und $\bar{L}_{\overline{110}}$ hat man jedoch zunächst nur 2 . Nimmt man als drittes Bestimmungsstück die variable Richtung der Hauptachse $\underline{u}$ der Ellipse, so lassen sich eine Mannigfaltigkeit von Ellipsen mit verschiedenem u/v Verhältnis (v Nebenachse der Ellipse) als Funktion der Hauptachsenrichtung bestimmen. u und v berechnen sich nach folgenden Formeln:

$$u^2 = \frac{x_1^2 y_2^2 - y_1^2 x_2^2}{y_2^2 - y_1^2} \qquad v^2 = u^2 \frac{y_2^2 - y_1^2}{x_2^2 - x_1^2}$$

$$2x_1 = \bar{L}_{100} \cdot \cos\varphi_1 \qquad 2x_2 = \bar{L}_{\overline{110}} \cdot \cos\varphi_2 \qquad (7)$$

$$2y_1 = \bar{L}_{100} \cdot \sin\varphi_1 \qquad 2y_2 = \bar{L}_{\overline{110}} \cdot \sin\varphi_2$$

$$\varphi_1 = \sphericalangle(\underline{u}, [100]) \qquad \varphi_2 = \sphericalangle(\underline{u}, [\overline{1}10])$$

Für jede dieser Ellipsen lassen sich die Durchmesser $\bar{L}_{h_1h_20}$ bestimmen; und zwar nach folgender Gleichung:

$$\left[\frac{\bar{L}_{h_1h_20}}{2}\right]^2 = \frac{v^2(1 + \tan^2\varphi)}{v^2/u^2 + \tan^2\varphi} \qquad (8)$$

$$\varphi = \sphericalangle(\underline{u}, [h_1h_20])$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) erhält man nun für jede Hauptachsenrichtung einen Satz von Gleichungen für die unbekannten Werte g_{22}, g_{12}, g_{21}; und zwar je eine Gleichung aus jedem gemessenen Reflex (h_1h_20) außer den Reflexen

(200) und (400) sowie (110) oder (220), da diese ja schon für die Bestimmung von $\bar{L}_{100}$ und $\bar{L}_{\overline{110}}$ sowie g_{11} verwandt wurden. Da wir noch 5 gemessene Reflexe zur Verfügung haben((020), (210), (120), (220), (310)), ist das Gleichungssystem überbestimmt und damit im allgemeinen nicht lösbar; jedoch für die gesuchte richtige Hauptachsenrichtung des Gestaltellipsoids der Kristallite läßt sich das Gleichungssystem lösen. Zur Bestimmung des mittleren Kristallitdurchmessers in [001] - Richtung sowie der g_{ki} mit k,i = 3 stehen nun noch die 5 Reflexe (011), (111), (201), (211) und (311) zur Verfügung. Da bei allen untersuchten Polyäthylen-Präparaten die Kristallitgrößen in $\underline{a}_3$ - Richtung klein gegen die Kristallitdurchmesser senkrecht zur (h_1h_20)-Ebene sind,ist näherungsweise

$$\bar{L}_{001}, = \cos\varphi \cdot \bar{L}_{h_1h_21} \qquad (9)$$

$$\varphi = \sphericalangle([h_1h_21] , [001])$$

Für die 5 unbekannten g_{ki} k,i = 3 und $\bar{L}_{001}$ stehen nach Gleichungen (2) und (3) 5 Gleichungen zur Verfügung, d.h. eine Gleichung weniger als zu bestimmende Unbekannte. Da jedoch sämtliche g_{ki} und $\bar{L}_{001} \geq 0$ sein müssen, läßt sich das Gleichungssystem eindeutig lösen und damit die ungefähre Gestalt der Kristallite und ihre parakristallinen Störungen ermitteln.

Die numerische Berechnung der verschiedenen Ellipsen und ihrer Durchmesser wurde mit einem programmierbaren Tischrechner (Olivetti Programma 101) durchgeführt, und zwar wurden nacheinander die Ellipsenhauptachsenrichtung in [100] -, [310]-, [210]-, [320] -, [110]-, [130]- , [120] -und [010] - Richtung gelegt und für jede dieser Richtungen die Größe der Ellipsenhauptachsen sowie die Durchmesser in allen $[h_1h_20]$ - Richtungen berechnet, für die die $\int$b der (h_1h_20) - Reflexe gemessen worden waren. Es erwies sich, daß das Gleichungssystem für die g_{ki} k,i = 1,2 sich nur lösen ließ, wenn die Ellipsenhauptachse beim lösungskristallisierten Polyäthylen, unabhängig von der Nitrierzeit, in [320] - Richtung lag, während beim self-seeding-kristallisierten Polyäthylen die Ellipsenhauptachse, ebenfalls unabhängig von der Nitrierzeit,in [110]-Richtung gefunden wurde.Da $\sphericalangle([100],[110]) = 56{,}5^\circ$, $\sphericalangle([100],[320]) = 45{,}3^\circ$, ist die Abweichung der [320]-

Richtung von der [110] -Richtung nur 11,2°.
In Abb. 8 und Abb. 9 ist für die beiden untersuchten Präparate nach je 1 h Abbauzeit die δb_{exp} und $\delta b_{synthetisch}$ (berechnet aus den Kristallitdurchmessern und den g_{kl}) dargestellt, die zeigen, daß sich die Linienbreiten δb von aus der Lösung kristallisiertem Polyäthylen gut mit dem Modell des Parakristalls beschreiben lassen.

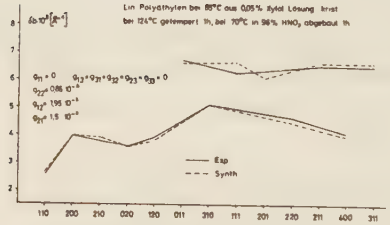


Abb. 8

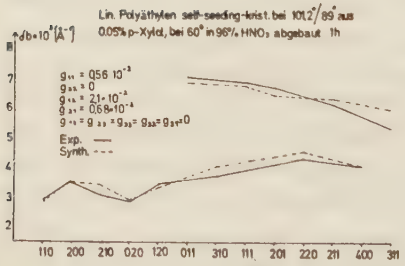


Abb. 9

In Tab.3 und 4 sind die Kristallitgrößen und parakristallinen Gitterstörungen der untersuchten nitrierten Polyäthylenpräparate angegeben.

Tab. 3

Kristallitgrößen und parakristalline Gitterstörungen von aus 0,05% Xylol-Lösung bei 85°C kristallisiertem, bei 124°C 1 h getempertem und bei 70°C nitriertem linearem Polyäthylen

	Nitrierzeit				
	0 h	1h	4h	17 h	25 h
2u [Å]	650	634	382	425	537
2v [Å]	197	186	227	202	217
L_{001} [Å]	147	137	133	123	130
Richtung von u	[320]	[320]	[320]	[320]	[320]
g_{11} [%]	<0,5	<0,5	0,6	0,8	0,6
g_{12} [%]	2,0	2,0	1,6	0,75	0,6
g_{21} [%]	1,8	1,8	1,0	1,8	1,1
g_{22} [%]	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

$g_{13} = g_{23} = g_{31} = g_{32} = g_{33} = 0$

Tab. 4

Kristallitgrößen und parakristalline Gitterstörungen von nach der self-seeding-Methode bei 101,2°/89°C aus 0,05% p-Xylol-Lösung kristallisiertem und bei 60°C nitriertem Polyäthylen

	1.Kristallisation Nitrierzeit			2.Kristallisation Nitrierzeit	
	0 h	1 h	2 h	1 h	6 h
2u [Å]	274	493	482	414	485
2v [Å]	304	227	286	267	232
L_{001} [Å]	114	132	126	130	136
Langperiode [Å]	147	154	151	157	147
g_{11} [%]	0,9	<0,5	<0,5	0,5	<0,5
g_{12} [%]	<0,5	2,0	1,9	2,1	2,1
g_{21} [%]	0,5	1,2	0,7	0,7	0,7
g_{22} [%]	1,0	1,3	1,1	<0,5	<0,5

$g_{13} = g_{23} = g_{31} = g_{32} = g_{33} = 0$

Richtung von u	[110]	[110]	[110]	[110]	[110]

E. Deutung der experimentellen Ergebnisse

Wie man aus Tab.3 ersieht, haben die Kristallite von lösungskristallisiertem Polyäthylen nach dem Tempern eine Art Gleichgewichtsform erreicht. Die in [320]-Richtung liegende Hauptachse der Gestaltellipse in der (h_1h_20)-Ebene ändert ihre Richtung während des Nitrierens nicht. Die Kristallitgröße senkrecht zur Kettenrichtung nimmt, wenn überhaupt, nur ganz wenig ab. Bei einem Fehler von 5-10% der integralen Breiten $\int b$ ergibt sich ein Fehler der Kristallitgrößen senkrecht zur Kettenrichtung von $\pm 15\%$. Außerdem sind die Kristallitgrößen in Ellipsenhauptachsenrichtung Mittelwerte von $\bar{L}_{320}$ und $\bar{L}_{\bar{3}20}$, sodaß die mittlere Kristallitgröße in Hauptachsenrichtung um etliches größer ist als in der Tabelle angegeben. Die obere Grenze für $\bar{L}_{320}$ bildet die doppelte experimentelle Kristallitgröße von $\bar{L}_{\bar{3}20} = 4u$ abzüglich der Kristallitgröße in Nebenachsenrichtung 2v. Sie liegt im Bereich von 10^3Å. Ob die Ellipsenhauptachse in [320]-Richtung oder [$\bar{3}$20]-Richtung liegt, ist für das Röntgenstreudiagramm unerheblich. Aus der orthorhombischen Gitterzelle des Polyäthylens kann angenommen werden, daß beide Hauptachsenrichtungen gleich häufig auftreten werden. Die Kristallitgröße in Kettenrichtung $\bar{L}_{001}$ nimmt während des Nitrierens langsam ab. Dies kann gefolgert werden, da wegen der sehr kleinen Kristallitgröße in Kettenrichtung die $\int b$-Werte der (h_1h_21)- Reflexe recht genau gemessen werden konnten. Diese langsame Abnahme von $\bar{L}_{001}$ mit der Nitrierzeit stimmt mit Langperiodenmessungen aus der Röntgenkleinwinkelstreuung [10,12] überein. Eigene Röntgenkleinwinkeluntersuchungen ergaben keine Langperiode, obwohl bei gleicher Temperatur (124° C) in Glyzerin getempertes lösungskristallisiertes Polyäthylen eine Langperiode zeigt.[6,7]. Vermutlich wurde beim Tempern das Präparat partiell aufgeschmolzen. Statton [44] bemerkte schon, daß das Tempern in Luft bzw. Vakuum oder in einer Temperflüssigkeit bei gleicher Temperatur und gleicher Temperzeit zu verschiedenen Langperioden führt.

Schauen wir uns die g_{kl}-Werte der parakristallinen Gitterstörungen an,so sehen wir,daß die Störungen fast konstant bleiben;vielleicht nehmen sie mit der Nitrierzeit ein klein wenig ab. Von Cackovic,Hosemann und Wilke [6] wurden als Ursache der parakristallinen Gitterstörungen Kinken [45,46] in die Diskussion eingeführt. In n-Alkanen ist eine geringere Kinkkonzentration als in Polyäthylen zu erwarten,da die Kinken entlang der CH_2-Kette relativ beweglich sind und nicht wie beim Polyäthylen durch Kettenfaltungen am Ausheilen gehindert werden[45]. Versuche,an n-Alkanen ($C_{32}H_{66}$, $C_{36}H_{74}$ und $C_{44}H_{90}$) Kristallitgrößen und Gitterstörungen zu messen,scheiterten stets am Auflösungsvermögen der Guinier-Kammer. Die mittlere Kristallitgröße dieser n-Alkane senkrecht zur Kettenrichtung ist größer als 2000 Å, und die g-Werte ihrer parakristallinen Gitterstörungen müssen $< 0{,}2$ % sein. Der Unterschied in der molekularen Struktur zwischen linearem Ployäthylen und den linearen Paraffinen (n-Alkanen) besteht einmal neben der Länge der Moleküle in den verschiedenen Kettenenden. Während die Kettenenden der n-Alkane frei um die C-C-Bindungsrichtung drehbare CH_3-Gruppen sind,bestehen die Kettenenden von Polyäthylenmolekülen aus um die C=C - Bindungsrichtung nicht drehbaren $=CH_2$ -Gruppen (Vinylgruppen), die durch die Polymerisation verursacht werden [47]. Diese Kettenenden in Polyäthylen liegen zu 90 % außerhalb der kristallinen Bereiche,wie oxydative Abbauversuche und IR-Messungen an lösungskristallisiertem Polyäthylen beweisen [47]. 10 % der Kettenenden aber liegen innerhalb der kristallinen Bereiche; und auch nach einer nach der selektiven Oxydation erfolgenden Umkristallisierung sind von den jetzt noch vorhandenen Vinylgruppen an den Kettenenden wieder 10 % der Oxydation zugänglich,womit bewiesen ist, daß dieser Anteil der Kettenenden wirklich innerhalb der kristallinen Bereiche liegt[47]. Die Konzentration der Vinylgruppen im nitrierten Polyäthylen ist jedoch so gering,daß größenordnungsmäßig nur eine Vinylgruppe je Kristallit vorliegt.

Diese Konzentration kann also nicht für die parakristallinen Gitterstörungen verantwortlich sein. Da der Anteil an Kettenenden,der im kristallinen Bereich eingebaut ist,sich mit dem Tempern nicht ändert [48],gilt die gleiche Überlegung auch für das von uns untersuchte getemperte lösungskristallisierte Polyäthylen. Ein weiterer Unterschied zwischen n-Alkanen und linearem Polyäthylen besteht darin,daß auch lineares Polyäthylen noch eine geringe Konzentration von Kurzverzweigungen enthält. Bei dem untersuchten Polyäthylen sind es ~ 0,5 CH_3-Gruppen je 10^3 C-Atome (Angabe des Hestellers). Dies bedeutet aber,daß jeder Kristallit ca. 250 Kurzverzweigungen enthalten würde. Da jedoch nur ca. 25 % der Kurzverzweigungen im kristallinen Bereich eingebaut wird 52 ,sind ca. 60 Kurzverzweigungen pro Kristallit anzunehmen. Diese Verzweigungskonzentration könnte zu den beobachteten g-Werten beitragen. Falls die parakristallinen Gitterstörungen durch Kinken verursacht werden,könnte das Nichtverschwinden der parakristallinen Gitterstörungen beim Nitrieren dadurch erklärt werden,daß die nun vorhandenen polaren COOH-Gruppen an den Enden der CH_2-Ketten die Rotation der Kettenenden verhindern und damit ein Ausheilen der Kinken verhindern.
Schauen wir uns nun die in Tab. 4 enthaltenen Kristallitgrößen und parakristallinen Gitterstörungen von nach der self-seeding-Methode kristallisiertem Polyäthylen an,so fällt zum Unterschied zum vorher diskutierten lösungskristallisierten getemperten Polyäthylen auf,daß sich die Kristallitform zu Beginn der Nitrierung sehr stark ändert. Während die Kristallite vor der Nitrierung in der (h_1h_20)-Ebene eine fast kreisförmige Gestaltellipse haben,ist diese nach dem Nitrieren unabhängig von der Nitrierzeit stärker exzentrisch und ihre Hauptachse liegt stets in [110]-Richtung; der Richtung,in der die Abstände zwischen benachbarten Kettenmolekülen am kürzesten sind und die Kristallite daher wohl am schnellsten wachsen. Wegen

des schon bei lösungskristallisiertem getempertem Polyäthylen diskutierten Effektes, daß die gemessene Kristallitgröße $\bar{L}_{\overline{110}}$ das arithmetische Mittel von $\bar{L}_{110}$ und $\bar{L}_{\bar{1}10}$ ist, kann die Kristallitgröße $\bar{L}_{110}$ zu 600 bis 700 A abgeschätzt werden. Die Kristallitgröße in Kettenrichtung $\bar{L}_{001}$ ist innerhalb der Nitrierzeit von 6 h praktisch konstant; die Langperiode stets etwas größer als $\bar{L}_{001}$, was wegen der amorphen Deckschicht der Kristallite ja auch zu erwarten ist. Die g-Werte der parakristallinen Gitterstörungen bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie bei lösungskristallisiertem getempertem Polyäthylen; die Störungen nehmen während des Nitrierens nicht merklich ab. Die Kristallitgrößen und parakristallinen Gitterstörungen sind bei den nacheinander kristallisierten und gleich lang nitrierten beiden Präparaten gleich, was die von Blundell und Mitarbeitern [32] gefundene Reproduzierbarkeit der Präparatherstellung erhärtet. Dafür, daß die Kristallitgröße und -form vom unnitrierten zum nitrierten Präparat sich so stark ändert, haben wir noch keine befriedigende Erklärung.

Bei allen untersuchten Präparaten waren die g_{k1}-Werte mit k,i = 3 stets Null. Daß die g_{31} i = 1,2,3 Null sind, dürfte damit in Zusammenhang stehen, daß in der Kettenrichtung kovalente Bindungen vorliegen, im Gegensatz zu den van der Waals-Bindungskräften zwischen den Kettenmolekülen. Aus den starren Bindungswinkeln zwischen den C-Atomen der Polyäthylenkette folgen zwanglos die experimentell gefundenen Werte $g_{23} = g_{13} = 0$. An den experimentellen Ergebnissen sieht man, daß man das Modell des Parakristalls auch für self-seeding-kristallisiertes lineares Polyäthylen gut zur Interpretation der Linienbreiten der $(h_1h_2h_3)$-Braggreflexe heranziehen kann.

F. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Änderung der Mosaikstruktur des aus verdünnter Lösung kristallisierten linearen Polyäthylens bei selektivem Abbau durch rauchende heiße HNO_3 mittels Analyse der aus der Röntgenweitwinkelstreuung gewonnenen integralen Breiten der Bragg-Reflexe untersucht. Der Analyse dieser integralen Breiten wurde die Theorie des Parakristalls von Hosemann [42] und ihre Anwendung auf die Analyse der Struktur teilkristalinen Polyäthylens [7] zugrunde gelegt. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Analyse wurde Polyäthylen auf eine reproduzierbare Art (self-seeding-Methode) kristallisiert und die Auswertung der Photometerkurven der Röntgendiagramme verfeinert.
Als Ergebnis wird gezeigt, daß sich Kristallitgröße und parakristalline Gitterstörungen des Polyäthylens beim Nitrieren nur wenig ändern und daß nitriertes Polyäthylen entgegen der Vermutung sich nicht wie ein n-Paraffin verhält. Die in Polyäthylen vorhandenen Kinken [45] können wegen der polaren Endgruppen des nitrierten Polyäthylens nicht aus dem Gitter herauswandern. Als Ergebnis der Untersuchungen ergibt sich, daß die Messungen verschiedener Autoren an nitriertem Polyäthylen nicht ohne weiteres kombiniert werden können, da die jeweiligen Autoren meist verschiedene Ausgangssubstanzen mit verschiedenem mittlerem Molekulargewicht, verschiedener Molekulargewichtsverteilung und verschiedenem Verzweigungsgrad haben, und diese Parameter sich während der Kristallisation und Nitrierung ändern. Es wäre wünschenswert, wenn die im Anhang aufgeführten Untersuchungsmethoden alle einmal an ein und demselben self-seeding-kristallisierten Polyäthylenpräparat angewandt würden.

Literatur

1 R. Hosemann, W. Wilke, F.J. Balta Calleja:
Acta Cryst. 21 118-123 (1966)
Twist-Korngrenzen und andere parakristalline Gitterstoerungen in Polyaethylen-Einkristallen.

2 F.J. Balta Calleja, R. Hosemann, W.W. Wilke: Makromol. Chemie 92, 25-50 (1966) Die Struktur von rekristallisiertem und verstrecktem Polyaethylen als Modell fuer lineare Hochpolymere.

2a R. Hosemann: J. appl. Phys. 34 , 25-41 (1963)
Crystalline and Paracrystalline Order in High Polymers

3 R. Hosemann, H. Cackovic, W. Wilke: Naturwissensch. 54 278-282 (1967) Die sogenannten Einkristalle in Hochpolymeren

4 W. Wilke, R. Hosemann: Faserforsch. u. Textiltechn. 18, 54-59 (1967) Ueber den Einfluß von Kristallitgroeße und verschiedenen Gitterstoerungen auf die Reflexprofile von Roentgendiagrammen

5 F. J. Balta Calleja, R. Hosemann, W. Wilke:
J. Polymer Sci.C 16, 4323-4328 (1969) Die Parakristalline Struktur von Polyaethylen-Einkristallen

6 H. Čačković, R. Hosemann, W. Wilke: Kolloid-Z. u. Z.Polymere, 234, 1000-1008 (1969) Mosaikstruktur und Korngrenzen in Polyaethylen-Einkristallen

7 W. Wilke: Habilitationsschrift, Freie Universitaet Berlin (1969): Untersuchungen zum Ordnungszustand im Polyaethylen

8 W. Wilke, W. Vogel, R. Hosemann: Kolloid Z. u. Z. Polymere 237, 317-325 (1970) Die Bestimmung des Gestalt- und Fluktuationstensors aus den Linienbreiten im Roentgenwinkeldiagramm des Polyaethylens.

9 R.P. Palmer, A. J. Cobbold: Makromol. Chemie 74 , 174-189 (1964) The Texture of Melt Crystallized Polyethylene as Revealed by Selective Oxidation

1o K.H. Illers, H. Hendus:Kolloid-Z. und Z.Polymere 218 56-58 (1967) Lamellendicke und Roentgen-Kleinwinkel-Perioden von Polyaethylen

11 A. Keller, S. Sawada: Makromol. Chemie 74, 19o-221 (1964) On the Interior Morphology of Bulk Polyethylene.

12 D. J. Blundell, A. Keller, T.M. Connor: J. Polymer Sci. 5 Part A-2 991-1o12 (1967) Investigation of the Fold-Surface Problem in Polyethylene Single Crystals with the Nitric Acid Oxidation Technique

13 K.H. Illers: Der Abbau von aus der Schmelze kristallisiertem Polyaethylen durch Salpetersaeure Preprint eines Vortrages auf dem Makromolekularen Kolloquium in Freiburg, Fruehjahr 1967

14 A. Peterlin, G. Meinel: J. Polym. Sci. B 5 197-2o4 (1967) Fuming Nitric acid Treatment of Polyethylen III Investigation of Drawn Polyethylene

15 A. Peterlin, G. Meinel: J. Polymer Sci. B 3 1o59-1o64 (1965) Fuming Nitric Acid Treatment of Polyethylene I. Morphology of Single Crystals

16 A. Keller: Kolloid-Z. 197, 98 (1964) Crystal Configurations and their Relevance to the Crystalline Texture and Crystallization Mechanism in Polymers

17 J. V. Pascale, P.M. Rentzepis: J. appl. Polymer Sci. 9 2641 (1965) Response of Polyethylene to Acid Etching.

18 A. Peterlin, G. Meinel, H.G. Olf: J. Polymer Sci. B 4 399-4o5 (1966) Fuming Nitric Acid Treatment of Polyethylene II. The Fold Surfaces of Single Crystals.

19 D.A. Blackadder, T.L. Roberts: Die Makromol. Chemie, 126, 116-129 (1969) A New Model for the Fold Surface of Polyethylene Single Crystals

20 F.H. Winslow, M. Y. Hellman, W. Matreyek, R. Salovey: J. Polym. Sci. B 5 , 89-93 (1967) Etching of Solution-Crystallized Polyethylene with Fuming Nitric Acid.

21 Toshiaki Takamatsu, Toshiyoshi Konaga: Polymer Letters 7 27-29 (1969) Oxidation of Polyethylene single crystals mats with fuming nitric acid

22 P.J. Holdsworth, A. Keller, I.M. Ward, T. Williams: Makromol. Chemie 125, 70-81, (1969) Investigations of the Structure of Ethylene-Propylene and Ethylene Butene Copolymer Crystals using Fuming Nitric Acid Part I. The Molecular Weight Distribution of Degraded Copolymer Crystals

23 D. J. Blundell, A. Keller, I.M. Ward, I.J. Grant: J. Polymer Sci. B 4 781-786 (1966) Examination of Degraded Polyethylene Single Crystals by Gel Permeation Chromatography

24 P.J. Flory; J.Amer.Chem.Soc. 84,2857-2867 (1962) On the Morphology of the Crystalline State of Polymers

25 T. Williams,D.J.Blundell,A.Keller,I.M.Ward: J.Polymer Sci. A-2 6,1613-1619 (1968) GPC Studies of the Degradation of Polyethylene with Fuming Nitric Acid. I. Single Crystals.

26 A. Keller: Phil.Mag. 2, 1171-1175 (1957) A Note on Single Crystals in Polymers:Evidence for a Folded Chain Configuration.

27 E.W.Fischer:Kolloid-Z.u.Z.Polymere 231, 458-503 (1969) Zusammenhänge zwischen der Kolloidstruktur kristalliner Hochpolymerer und ihrem Schmelz- und Rekristallisationsverhalten.

28 E.W.Fischer,G.F.Schmidt: Angew.Chem.intern.Edit. 1 , 448 (1962)

29 E.W.Fischer,G.F.Schmidt: Angew.Chem. 74, 551-562 (1962) Über Langperioden bei verstrecktem Polyäthylen

30 D.J.Blundell,A.Keller,A.J.Kovacs: J.Polymer Sci. B 4 , 481-486 (1966) A New Self-Nucleation Phenomenon and its Application to the Growing of Polymer Crystals from Solution.

31 D.C.Basset,A.Keller: Phil.Mag. 7 ,1553-1584 (1962) On the Habits of Polyethylene Single Crystals.

32 D.J.Blundell,A.Keller: J.Macromol.Sci.Phys. B 2. 301-336 (1968) Nature of Self-Seeding Nuclei.

33 A.Keller: Rep.Progr.Phys. 31 ,623-704 (1968) Polymer Crystals.

34 D.J.Blundell,A.Keller: J.Macromol.Sci.Phys. B 2. 337-359 (1968) Controlled Crystal-Growing Procedures in Polyethylene Involving Self-Seeding:Some Novel Twinning Habits.

35 F.H.Geil: Polymer Single Crystals. Interscience Publ. New York (1963)

36 T.Kawai,A.Keller: Phil.Mag. 11 , 1165-1177 (1965) On the Effect of the Crystallization Temperature on the Habit and Fold Length of Polyethylene Single Crystals.

37 W.Holzmüller,K.Altenburg: Physik der Kunststoffe AkademieVerlag Berlin (1961)

38 D.M.Sadler,T.Williams,A.Keller,I.M.Ward: J.Polymer Sci. A-2 7, 1819-1833 (1969) GPC Analysis of Degraded Annealed Single Crystals.

39 B. G. Hofmann, H. Jagodzinski: Z. Metallkde. 46, 811-811 (1955) Eine neue, hochauflösende Röntgenfeinstruktur-Anlage mit verbessertem, fokussierendem Monochromator und Feinfokusröhre

40 A. Guinier: Ann. de Chim. 12, 161-237 (1939) Diffraction de Rayons X aux petits Angles

41 [illegible]

42 F. Holzmann, L. M. Bacchi: Direct Analysis of Diffraction by Matter. North-Holland Publ. Comp. Amsterdam (1962)

43 A. Guinier: X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. San Francisco (1963)

44 W. O. Statton: J. Appl. Phys. 32, 2332 (1961) Rate of Recrystallization of Polyethylene Single Crystals

45 W. Peschold, L. Plazenkrey, A. Woerrer: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 180, 14-22 (1963) Eine niedermolekulare Modellsubstanz für lineares Polyäthylen. Vorschlag des "Kinkenmodells" zur Deutung des γ- und α-Relaxationsprozesses

46 W. Peschold: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 228, 1-38 (1968) Molekülbewegung in Polymeren. I. Konzept einer Realdynamik makromolekularer Stoffe

47 A. Keller, D. J. Priest: J. Macromol. Sci.-Phys. B 2, 479-495 (1968) Experiments on the Location of Chain Ends in Monolayer Single Crystals of Polyethylene

48 A. Keller, D. J. Priest: J. Polymer Sci. B 8, 13-18 (1970) On the Effect of Annealing on the Chain Ends in Single Crystals of Polyethylene

49 G. Tiarz: Dissertation, Universität Warburg (1968) Kristallisierende Copolymere als pseudo-eutektische Kolloidsysteme

50 M. Shida, H. K. Ficker, I. C. Stone: J. Polymer Sci. B 4, 347-352 (1966) The Manner of Participation of Ethyl Branches in Crystallization of Ethylene-Butene-Copolymer

51 P. J. Holdsworth, A. Keller: J. Polymer Sci. B 5, 605-612 (1967) The Crystallization of Ethyl and Methyl Branched Copolymers of Polyethylene from Dilute Solution

52 .P.J. Holdsworth, A. Keller : Makromol. Chem. 125, 82-93 (1969) Part.II. The Removal of Branches by Nitric Acid

53 P. J. Holdsworth, A. Keller: Makromol. Chem. 125, 94-107 (1969) Part.III. The Effect of Nitric Acid on the Physical Properties of Single Crystal Mats of Ethylene Copolymers

54 T. Williams, A. Keller, I. M. Ward: J. Polymer Sci. A2 6, 1621-1625 (1968) GPC Studies of the Degradation of Polyethylene with Fuming Nitric Acid II. Bulk Polyethylene

55 F. M. Willmouth, A. Keller, I. M. Ward, T. Williams: J. Polymer Sci. A2 6, 1627-1637 (1968) GPC Studies of the Degradation of Polyethylene with Fuming Nitric Acid. III. Fibrous Stirring-Induced Crystals

56 K. H. Illers, H. Hendus: Makromol. Chem. 113, 1-22 (1968) Schmelzpunkt und Kristallitgröße von aus Schmelze und Lösung kristallisiertem Polyäthylen

57 G. Meinel, A. Peterlin: J. Polymer Sci. A2 6, 587-605 (1968) Fuming Nitric Acid Treatment of Polyethylene. IV. Morphology of Drawn Polyethylene

58 T. Williams, Y. Udagawa, A. Keller, I. M. Ward: J. Polymer Sci. A 2, 8, 35-45 (1970) Determination of the Molecular Weight Spread of Narrow Peaks in the Gel-Permeation Chromatograms of Nitric Acid-Degraded Polyethylene

Anhang : Die im Literaturverzeichnis enthaltenen Arbeiten, die sich mit selektiv oxydiertem Polyäthylen beschäftigen und die in ihnen verwandten Meßmethoden.

Lfde.Nr. des Literaturverz.	Art des PÄ	Elmi El-Beug. opt.Mikr.	RKWS	Gewichtsverlust	Dichte	NMR	IR	DTA	mittl. Mol. gew.	GPC
9	B	x					x	x	x	
10	B		x				x			x
11	B	x	x		x					
12	A			x		x				x
13	B,E		x		x		x	x		x
14	C			x				x	x	
15	A			x					x	
17	B	x			x		x			
18	A				x	x		x		
20	A			x	x			x		x
21	A							x	x	
22	D		x					x		x
23	A									x
25	A		x							x
33	A,B,C,D,E	x	x	x	x	x	x	x	x	x
38	A		x					x		x
47	A						x			
48	A						x			
49	B,D		x	x				x		
50	D			x			x			
51	D		x							
52	D		x	x				x		
53	B		x	x				x		
54	B									x
55	A	x	x							x
56	B,D		x					x		
57	C		x	x				x	x	
58	A,B									x

A = lösungskristallisiertes lineares Polyäthylen

B = schmelzkristallisiertes lineares Polyäthylen

C = verstrecktes schmelzkrist. lin. Polyäthylen

D = verzweigtes Polyäthylen

E = hochdruck-kristallisiertes lin. Polyäthylen

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Hosemann, gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit, mich in die Probleme der Struktur der Hochpolymere einzuarbeiten, sowie für seine stete Förderung dieser Arbeit.

Herrn Priv.Doz. Dr. W. Wilke danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und freundliche Hinweise.

Frau E. Scanelli bin ich für ihre Mitarbeit bei der Aufnahme der Röntgendiagramme und der Auswertung der Photometerkurven zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. H. Bradaczek danke ich für das fördernde Interesse an dieser Arbeit.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der ERP-Sonderfonds des Senats von Berlin haben durch ihre finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglicht.

Lebenslauf

Ich wurde am 9.11.1939 in Krefeld am Rhein geboren. Nach 4 Jahren Grundschule besuchte ich von 1950 bis 1959 das Gymnasium. Am Aufbaugymnasium Friedberg (Hessen) legte ich im Frühjahr 1959 die Reifeprüfung ab und begann anschließend das Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Nach Abschluß der Vordiplomprüfung setzte ich mein Studium an der Freien Universität Berlin fort. Bei Herrn Prof. Dr. R. Hosemann fertigte ich eine Diplomarbeit über "Parakristalline Gitterstörungen in Fe-Al-Systemen" an und bestand im Dezember 1965 das Diplomexamen an der Freien Universität. Die vorliegende Dissertation begann ich 1966 ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann. Meine akademischen Lehrer in Berlin waren die Professoren I. Broser, Funk, Grawert, Honerjäger, Lassen, Lindenberger, Ludwig, Päsler, Plieth, Stein und Wilke, in Frankfurt die Professoren Baer, Czerny, Dänzer, Haase, Moufang, Mrowka, Müser, Royen, Sauer, Steinwedel und Wieland.

Druck: PHOTO COPIE W.Hilke KG, 1 Berlin 30, Motzstraße 64